

Stabilised sodium percarbonate - coated with liq. carboxylic acid and dusted with solid

Patent Number : DE4209924

International patents classification : C01B-015/10 A01N-059/00 C11D-003/39

• Abstract :

DE4209924 A New prod. (I) comprises Na percarbonate (II) stabilised against decompn. by coating with a liq. (at 25 deg.C) medium comprising one or more carboxylic acids contg. at least 8C atoms, and then dusting with an organic or inorganic solid. Pref. the liq. medium comprises one or more natural fatty acids, esp. caprylic acid, and is used in an amt. of 2-15 wt.%. The dusting material is selected from water-soluble inorganic salts, zeolites, layered silicates, Na polycarboxylate salts and their mixts., and is used in an amt. of 1-10 wt.%. USE/ADVANTAGE - (I) is useful as a bleaching agent in detergents and an oxidising agent in disinfectant. (I) has good storage stability, even at high temp. and humidity, is free-flowing and non-caking, and dissolves rapidly even in cold water (Dwg.0/0)

• Publication data :

Patent Family : DE4209924 A1 19930930 DW1993-40 C01B-015/10 5p * AP: 1992DE-4209924 19920327

WO9320007 A1 19931014 DW1993-42 C01B-015/10 Ger 17p AP: 1993WO-EP00659 19930318 DSNW: JP US DSRW: AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE

Priority n° : 1992DE-4209924 19920327

Covered countries : 18

Publications count : 2

Cited patents : EP-407189; FR2255367; US3979318

• Patentee & Inventor(s) :

Patent assignee : (HENK) HENKEL KGAA

Inventor(s) : BLOCK C; KOTTWITZ B; SCHREIBER G

• Accession codes :

Accession N° : 1993-312508 [40]
Sec. Acc. n° CPI : C1993-138950

• Derwent codes :

Manual code : CPI: D09-A01A D11-B01A E10-C04L E31-E E31-P02B E31-P05 E33-D

Derwent Classes : D22 D25 E34

• Update codes :

Basic update code : 1993-40
Equiv. update code : 1993-42

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PC WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES GENTUM
 INTERNATIONALES BÜRO
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



(51) Internationale Patentklassifikation 5 : C01B 15/10, C11D 3/39 A01N 59/00		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 93/20007 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 14. Oktober 1993 (14.10.93)	
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/00659 (22) Internationales Anmeldedatum: 18. März 1993 (18.03.93)		(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).		
(30) Prioritätsdaten: P 42 09 924.2 27. März 1992 (27.03.92) DE		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>		
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).				
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : BLOCK, Christian [DE/DE]; Domstraße 41, D-5000 Köln 1 (DE). SCHREIBER, Gerald [DE/DE]; Emil-Barth-Straße 109, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). KOTTWITZ, Beatrix [DE/DE]; Urdenbacher Allee 51, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).				
(54) Title: STABILIZED PERCARBONATE (II)				
(54) Bezeichnung: STABILIERTES PERCARBONAT (II)				
(57) Abstract <p>In order to make sodium percarbonate sufficiently storage stable to be used in washing agents, it is enveloped with a medium liquid at 25 °C mainly composed of a carboxylic acid or of a carboxylic acid mixture in which the carboxylic acids have at least 8 C atoms, and is then powdered with an organic or inorganic solid material.</p>				
(57) Zusammenfassung <p>Um zu erreichen, daß Natriumpercarbonat für die Anwendung in Waschmitteln ausreichend lagerstabil ist, wird es mit einem bei 25 °C flüssigen Medium umhüllt, das überwiegend aus einer Carbonsäure oder einem Carbonsäuregemisch besteht, wobei die Carbonsäuren wenigstens 8 C-Atome aufweisen und anschließend mit einem organischen oder anorganischen Feststoff gepudert.</p>				

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
AU	Australien	GA	Gabon	MW	Malawi
BB	Barbados	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BE	Belgien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NZ	Neuseeland
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	PL	Polen
BJ	Benin	IE	Irland	PT	Portugal
BR	Brasilien	IT	Italien	RO	Rumänien
CA	Kanada	JP	Japan	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SD	Sudan
CC	Kongo	KR	Republik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KZ	Kasachstan	SK	Slowakischen Republik
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SU	Soviet Union
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TD	Tschad
CZ	Tschechischen Republik	MC	Monaco	TG	Togo
DE	Deutschland	MG	Madagaskar	UA	Ukraine
DK	Dänemark	MJ.	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
ES	Spanien	MN	Mongolien	VN	Vietnam
FI	Finnland				

"Stabilisiertes Percarbonat (II)"

Die vorliegende Erfindung betrifft stabilisierte anorganische Peroxyverbindungen, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.

Anorganische Peroxyverbindungen werden heute auf verschiedensten Gebieten als Oxidationsmittel eingesetzt. So dienen sie beispielsweise in Wasch- und Reinigungsmitteln als bleichendes Agens für bestimmte schwer entfernbarer Flecken. Man verwendet in diesen Mitteln in erster Linie Natriumperborat in Form des Tetrahydrats, weil diese Verbindung selbst unter ungünstigen Lagerbedingungen eine außerordentlich hohe Stabilität aufweist. Nachteilig ist jedoch der verhältnismäßig geringe Gehalt an Aktivsauerstoff, der bei etwa 10 % liegt. Aus diesen und anderen Gründen ist man schon seit langer Zeit bemüht, andere anorganische Peroxyverbindungen zu finden, die für diese Anwendung in Frage kommen. Besonderes Interesse hat dabei vor allem das sogenannte Natriumpercarbonat gefunden, eine Additionsverbindung, bei der pro Mol Na_2CO_3 1,5 Mol H_2O_2 im Kristallgitter eingeschlossen sind. Neben dem hohen Gehalt an Aktivsauerstoff, der theoretisch 15,3 Gew.-% beträgt, weist Natriumpercarbonat auch eine hohe Lösegeschwindigkeit in Wasser auf. In reiner Form ist Natriumpercarbonat allerdings nicht ausreichend lagerbeständig, so daß es üblicherweise nur in stabilisierter Form im Handel angeboten wird. Besonders verbreitet ist der Zusatz stabilisierend wirkender Salze, beispielsweise von Alkaliphosphaten und Alkalisilikaten. Auch diese handelsüblichen Percarbonatqualitäten genügen aber in vielen Fällen nicht den Stabilitätsanforderungen, die an anorganische Peroxyverbindungen etwa bei Lagerung in feuchter Atmosphäre gestellt werden, so daß es nicht an Versuchen gefehlt hat, auf anderem Wege zu einer stärkeren Stabilisierung zu kommen. Zahlreiche derartige Vorschläge richten sich auf die Umhüllung der Percarbonatteilchen mit geeigneten Schutzsubstanzen, die dafür sorgen sollen, daß der Kontakt mit

Feuchtigkeit und anderen die Stabilität beeinträchtigenden Substanzen vermindert wird. So sind beispielsweise in der deutschen Offenlegungsschrift 22 03 885 als wasserunlösliche Hüllsubstanzen Fettsäuren, Fettsäureglycerinester, Fettsäurealkanolamide und langkettige aliphatische Alkohole vorgeschlagen worden. In der europäischen Patentanmeldung 30 759 werden für den gleichen Zweck anstelle von Fettsäuren und Fettalkoholen auch langketige Kohlenwasserstoffe eingesetzt. Von den hier vorgeschlagenen Überzugsmitteln besitzen für den Einsatz des Percarbonats in Wasch- und Reinigungsmitteln die Fettsäuren besondere Bedeutung, da sie in den alkalischen Flotten dieser Mittel in die Seifen übergeführt werden und zum Reinigungsvorgang beitragen können. Die Brauchbarkeit der Fettsäuren als Hüllsubstanzen ist jedoch eingeschränkt, sei es durch unzureichende Stabilisierung des Percarbonats, sei es durch Klebrigkeit der Körnchen, die zu verminderter Rieselfähigkeit führt, oder sei es durch verminderte Lösungsgeschwindigkeit der umhüllten Percarbonatkörner in Wasser. Dehalb wird beispielsweise in der US-PS 3 979 318 vorgeschlagen, in die als Hüllmaterial verwendeten hydrophoben Substanzen Natriumperborat einzuarbeiten. Dies ist allerdings eine Maßnahme, die nur in Einzelfällen zu einer Verbesserung führt und die zudem gerade auf das Material zurückgreift, das substituiert werden soll.

Zu insgesamt besseren Ergebnissen führt der Vorschlag der älteren, nicht vorveröffentlichten Anmeldung DE P 41 09 954.0, zur Umhüllung des Percarbonats ein Gemisch aus niedrig und hoch schmelzenden langkettigen aliphatischen Carbonsäuren zu verwenden.

Auch die vorliegende Erfindung geht von der Aufgabe aus, eine andere Möglichkeit zur Stabilisierung mit Hilfe von langkettigen aliphatischen Carbonsäuren zu finden, die insgesamt zu besseren Resultaten führt.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß unter bestimmten Umständen mit einem bei Raumtemperatur flüssigen Medium eine besonders wirksame Stabilisierung erreicht werden kann.

Gegenstand der Erfindung ist ein Natriumpercarbonat, das durch Umhüllen mit einem bei 25 °C flüssigen Medium, das überwiegend aus einer Carbonsäure oder einem Carbonsäuregemisch besteht, wobei die Carbonsäure

wenigstens 8 C-Atome aufweisen, und anschließend s Bepudern mit einem organischen oder anorganischen Feststoff gegen Zersetzung stabilisiert ist. Vorzugsweise sind im Fertigprodukt 5 bis 10 Gew.-% des flüssigen Mediums und 1 bis 10 Gew.-% der Pudersubstanz aufgebracht.

Das erfindungsgemäß stabilisierte Percarbonat weist eine außerordentliche Beständigkeit selbst in feuchter und warmer Atmosphäre auf, ist gut rieselfähig, verklumpt nicht und löst sich sehr schnell auch in kaltem Wasser auf. Die Lagerstabilität in Gegenwart anderer Bestandteile von Wasch- und Reinigungsmitteln erreicht in vielen Fällen die des Perborattetrahydrats. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung des erfindungsgemäßen Percarbonats als oxidierender Wirkstoff in Wasch- und Reinigungsmitteln sowie in Desinfektionsmitteln.

Es wird vermutet, daß für die Eigenschaften des erfindungsgemäßen Produktes neben der Zusammensetzung vor allem der bei Raumtemperatur flüssige Zustand des in erster Stufe aufgebrachten Hüllmediums verantwortlich ist, der zu einer besonders weitgehenden und gleichzeitig stabilen Bedeckung des Percarbonatkerns zu führen scheint, ohne die Auflösung des Percarbonats in Wasser merklich zu behindern. Dieses Medium besteht überwiegend, vorzugsweise zu mehr als 90 Gew.-% und insbesondere vollständig aus einer Carbonsäure oder einem Carbonsäuregemisch. Die Angaben über den Aggregatzustand und die Zusammensetzung verstehen sich dabei, falls beim Umhüllungsvorgang zusätzlich Lösungsmittel eingesetzt werden, auf das Gemisch der lösungsmittelfreien Bestandteile.

Bei den erfindungsgemäß im flüssigen Medium enthaltenen Carbonsäuren handelt es sich um langkettige aliphatische Carbonsäuren, die wenigstens 8 C-Atome und, vorzugsweise, nicht mehr als 24 C-Atome aufweisen und die gesättigt oder ungesättigt sein können, vorzugsweise aber überwiegend bis vollständig gesättigt sind. Verwendbar sind sowohl synthetische Carbonsäuren als auch, vorzugsweise, Carbonsäuren natürlichen Ursprungs, wie sie durch Hydrolyse von tierischen und pflanzenlichen Fetten und Ölen und Fraktionierung des dabei anfallenden Carbonsäuregemischs erhalten werden. Dabei können die einzelnen chemischen Individuen Schmelzpunkte über 25 °C aufweisen, sofern sichergestellt ist, daß sie im Gemisch mit den übrigen Bestandteilen des Mediums eine bei 25 °C flüssige Phase ergeben.

Besonders geeignet sind Carbonsäuren, die Schmelzpunkte unterhalb 35 °C, insbesondere unterhalb 32 °C aufweisen. Zu dieser Gruppe von Carbonsäuren zählen die langkettigen unverzweigten gesättigten Monocarbonsäuren mit 8 bis 11 C-Atomen und verschiedene verzweigte gesättigte Carbonsäuren, die auch 12 und mehr C-Atome aufweisen können. Zu den letzteren gehören beispielsweise Isopalmitinsäure (2-Hexyl-1-decansäure), die durch Oxidation des entsprechenden Guerbetalkohols gewonnen wird, Isostearinsäure, eine C₁₈-Carbonsäure mit statistischer Methylverzweigung (z. B. Prisorine 3501 der Firma Unichema), und Isononansäure (3,5,5-Trimethyl-1-hexansäure). Weiterhin eignen sich die durch Dimerisierung von Ölsäure erhältlichen sogenannten Dimerfettsäuren, die bei Raumtemperatur flüssig sind. Schließlich sind auch noch die ungesättigten aliphatischen Carbonsäuren, die sowohl verzweigt als auch unverzweigt sein können, zu erwähnen, beispielsweise Ölsäure, Linolsäure und Ricinolsäure.

Vor allem bei den bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung, bei denen das flüssige Umhüllungsmedium zu mehr als 90 Gew.-%, insbesondere vollständig aus langkettigen aliphatischen Carbonsäuren besteht, werden vorzugsweise solche Carbonsäuren eingesetzt, die bereits in reiner Form Schmelzpunkte unter 25 °C aufweisen. Besonders bevorzugt werden dabei Caprylsäure und Gemische, die überwiegend Caprylsäure enthalten, sowie Ölsäure und diese enthaltende Gemische.

Neben Carbonsäure kann das flüssige Medium in geringerer Menge weitere Hüllsubstanzen enthalten, sofern diese nach Art und Menge mit den Carbonsäuren mischbar sind und zu einer bei Raumtemperatur flüssigen Phase führen. Für die Auswahl dieser Hüllsubstanzen ist in erster Linie wichtig, daß sie die positive Wirkung der Carbonsäure nicht negativ beeinflussen. Vorzugsweise werden deshalb Substanzen verwendet, wie sie an sich für die Umhüllung von Peroxiden oder anderen Oxidationsmitteln bekannt sind. Als Beispiele seien lineare primäre und sekundäre Alkohole mit 8 bis 18 C-Atomen, Additionsprodukte dieser Alkohole mit bis zu 15 Mol Ethylenoxid (EO), Ester und Alkanolamide der langkettigen aliphatischen Carbonsäuren mit 8 bis 18 C-Atomen und 1 bis 4 C-Atomen im Alkohol- bzw. Amanteil des Moleküls sowie anionische, kationische und andere nichtionische Tenside, Silikonöle und Paraffinöle erwähnt. Schließlich können dem Hüllmaterial

auch Komplexbildner, beispielsweise Polycarbonsäuren, Polyphosphonsäuren oder Aminopolycarbonsäuren oder deren Salze und andere Hilfs- und Zusatzmittel beigefügt werden. Bei der Auswahl der einzelnen Hüllsubstanzen ist selbstverständlich auch darauf zu achten, daß diese Substanzen bei der späteren Verwendung des stabilisierten Percarbonats, beispielsweise in Wasch- und Reinigungsmitteln, keine Störungen oder unerwünschten Nebeneffekte verursachen.

Die Menge des auf das Percarbonat aufzubringenden flüssigen Mediums hängt in weiten Grenzen von dem gewünschten Effekten ab. Im allgemeinen steigt die Lagerstabilität, vor allem die Resistenz gegenüber Feuchtigkeit, mit zunehmender Dicke der Hüllschicht an, während die Lösegeschwindigkeit in kaltem Wasser mit zunehmender Schichtdicke sinkt. Bei feinem Korn des Percarbonats sind im allgemeinen größere Mengen an Hüllmaterial nötig als bei groberem Korn. Vorzugsweise werden deshalb 2 bis 15 Gew.-%, insbesondere 5 bis 10 Gew.-% an flüssigem Medium, bezogen auf das stabilisierte Percarbonat verwendet.

Percarbonat, das ausschließlich mit dem flüssigen Medium überzogen ist, weist zwar bereits eine überraschend hohe Lagerstabilität und schnelle Löslichkeit auf, ist aber nur schlecht rieselfähig oder sogar klebrig. Aus diesem Grunde wird zur Herstellung des erfindungsgemäßen Produktes noch eine Schicht eines feinteiligen Feststoffs aufgepudert, der in an sich bekannter Weise die Rieselfähigkeit verbessert. Erfindungsgemäß geeignet sind aber nur hydrophile Feststoffe, die nicht von der flüssigen Phase des darunter beiliegenden Hüllmediums gelöst werden oder mit dieser Phase störende Wechselwirkungen eingehen. Brauchbar sind sowohl wasserlösliche als auch wasserunlösliche anorganische oder organische Substanzen, insbesondere organische oder anorganische Salze. Beispiele geeigneter Feststoffe sind Natriumcarbonat, Natriumsulfat, Natriumcitrat, Natriumsilikate, wasserlösliche Schichtsilikate, beispielsweise NaSKS6 der Firma Hoechst, wasserunlösliche Schichtsilikate wie Hectorit und Saponit, Zeolithe wie Zeolith NaA und Salze polymerer Carbonsäuren wie etwa von Copolymeren aus Acrylsäure und Maleinsäure.

Die Teilchengröße des zum Bepudern verwendeten Feststoffs kann in weiten Grenzen frei gewählt werden. Gute Ergebnisse werden mit Pudern erzielt,

deren mittlerer Teilchendurchmesser etwa zwischen 2 und 200 μm , insbesondere zwischen etwa 20 und 200 μm liegt. Die Menge des aufgepuderten Feststoffes wird möglichst gering gehalten und liegt, je nach Teilchengröße für die Einstellung einer ausreichenden Rieselfähigkeit zwischen etwa 1 und etwa 10 Gew.-%, bezogen auf Fertigprodukt.

Bei dem erfindungsgemäß zu stabilisierenden Natriumpercarbonat geht man im allgemeinen von kristallinem Material aus. Geeignet sind sowohl hochreine Qualitäten als auch technische Qualitäten, wie sie von verschiedenen Herstellern angeboten werden. Die technischen Qualitäten enthalten dabei in der Mehrzahl bereits Zusätze, die während des Herstellprozesses oder der anschließenden Granulierung des Materials zur Verbesserung der Kristalleigenschaften, der Stabilität, der Rieselfähigkeit oder anderer Eigenschaften eingearbeitet wurden. Bei diesen Zusätzen, die in der Größenordnung von einigen Gewichtsprozenten in den technischen Produkten enthalten sind, handelt es sich in den meisten Fällen um anorganische Verbindungen, in erster Linie Chloride, Silikate, Borate oder Phosphate von Alkali- oder Erdalkalimetallen. Der Aktivsauerstoffgehalt, der im reinen Natriumpercarbonat 15,3 Gew.-% beträgt, liegt in den technischen Qualitäten im allgemeinen zwischen etwa 12 und etwa 14,5 Gew.-%. Vorzugsweise geht man bei der Herstellung des erfindungsgemäßen Materials von Natriumpercarbonat mit Korngrößen zwischen etwa 0,2 und etwa 0,8 mm aus, doch ist es ohne weiteres möglich, auch feineres oder groberes Material zu verwenden. Die Korngröße der technischen Qualitäten ergibt sich dabei entweder durch gezielte Führung des Kristallisationsprozesses oder durch nachfolgende agglomerierende Granulation von feinerem Material.

Die Aufbringung der erfindungsgemäßen Hüllschicht kann mit verschiedensten für derartige Maßnahmen gebräuchlichen Verfahren durchgeführt werden, wobei sich gezeigt hat, daß die vorteilhaften Eigenschaften des stabilisierten Percarbonats weitgehend unabhängig vom gewählten Umhüllungsverfahren sind. So kann man beispielsweise das körnige Percarbonat in einer geeigneten Mischtrömmel mit einer Lösung oder Suspension des Hüllmaterials in einem geeigneten organischen Lösungsmittel gleichmäßig besprühen und anschließend unter Anwendung von Vakuum und/oder erhöhter Temperatur vom Lösungsmittel befreien. Bevorzugt werden jedoch die Verfahren, bei denen

-7-

das körnige Percarbonat mit dem flüssigen Medium ohne flüchtige Lösungsmitteln in innigen Kontakt gebracht wird. Diese Verfahren werden wiederum vorzugsweise in Feststoffmischern mit Sprühseinrichtung, beispielsweise Lödige-Mischern, in Wirbelbettanlagen oder in sogenannten falling-curtain-Vorrichtungen durchgeführt. Vorzugsweise wird das gesamte Hüllmaterial in einem Schritt aufgebracht. Die bevorzugten Herstellungsverfahren sind ein weiterer Gegenstand dieser Erfindung. An den Auftrag des flüssigen Mediums schließt sich das Bepudern mit dem feinteiligen Feststoff an. Diese zweite Stufe des Verfahrens kann in einer eigenen Apparatur durchgeführt werden: vorzugsweise erfolgt der Auftrag des Puders aber in derselben Apparatur, beispielsweise einem Lödige-Mischer.

-8-

Beispiele

1. Herstellung des stabilisierten Percarbonats

- a) Eine Menge von 27,75 kg Natriumpercarbonat (technische Qualität der Firma Degussa, Frankfurt) wurde in einem Lödige-Mischer vorgelegt und darin unter ständiger Umwälzung bei Raumtemperatur innerhalb von 20 Minuten durch eine Nebeldüse mit 2,25 kg einer flüssigen Fettsäuremischung besprührt. Die Mischung bestand zu je 50 Gew.-% aus Vorlauffettsäure (C_8/C_{10} , Edenor R V85 KR, Firma Henkel) und technischer Ölsäure (Edenor R LCU). Nach dem Auftrag der Fettsäure wurden 900 g pulvrige wasserfreie Soda zugegeben und das Mischen weitere 5 Minuten fortgesetzt. Es resultierte ein frei rieselndes feinkörniges Produkt.
- b) In einem kleinen Lödige-Mischer wurden 462,5 g Natriumpercarbonat der selben Qualität wie in Beispiel 1a vorgelegt und unter ständiger Umwälzung innerhalb von 2 Minuten bei Raumtemperatur mit 37,5 g eines Fettsäuregemischs versetzt. Dieses Gemisch bestand zu je 50 Gew.-% aus Edenor R V85 KR und Dimerfettsäure (aus Ölsäure) und wurde im dünnen Strahl zu dem im Mischer befindlichen Percarbonat gegeben. Anschließend wurden 25 g pulvrige wasserfreie Soda hinzugefügt, und das Mischen für 20 Minuten fortgesetzt. Auch hier resultierte ein frei rieselndes feinkörniges Produkt.
- c) (Vergleichsbeispiel nach US 3 979 318, Beispiel 5)
In einem kleinen Turbula-Mischer wurden 249 g Percarbonat derselben Qualität wie in Beispiel 1a vorgelegt und innerhalb von 15 Minuten bei Raumtemperatur mit 15 g Ölsäure (Edenor R LCU) vermischt. Dann wurden 21 g fein gepulvertes Natriumperborat-Tetrahydrat zugegeben und weitere 10 Minuten gemischt. Anschließend wurden nochmals 15 g Ölsäure hinzugefügt und 15 Minuten lang eingemischt. Das entstandene Produkt war sehr klebrig und nicht rieselfähig.

2. Prüfung der Lösegeschwindigkeit

Zur Prüfung, ob eine ausreichend schnelle Lösung in kaltem Wasser eintritt, wurden in einem Becherglas 500 ml Wasser von 25 °C vorgelegt

-9-

und mittels Magnetrührer (700 Umdrehungen pro Minute) gerührt. Nach Zugabe von jeweils 2,5 g des stabilisierten Percarbonats wurde mit Hilfe einer Leitfähigkeitssonde der Anstieg der Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Zeit registriert. In Tabelle 1 ist angegeben, welcher Anteil der Endleitfähigkeit nach 120 Sekunden erreicht war.

Tabelle 1:

Probe	Leitfähigkeit nach 120s (% vom Endwert)
-------	--

Natriumpercarbonat (technisch), unbehandelt	99
Beispiel 1a	97
Beispiel 1b	99
Beispiel 1c	48

Aus den Werten wird die ausgezeichnete Kaltwasserlöslichkeit des erfindungsgemäß stabilisierten Percarbonats deutlich.

3. Prüfung der Lagerstabilität

Die Lagerung des Percarbonats erfolgte in Mischung (Gewichtsverhältnis 20 : 80) mit einem Universalwaschmittelpulver folgender Zusammensetzung:

16	Gew.-% Na-Dodecylbenzolsulfonat
6	Gew.-% Talgalkoholethoxylat
20	Gew.-% Na_2CO_3
8,5	Gew.-% Natriumsilikat
4,5	Gew.-% Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymerisat
28	Gew.-% Zeolith A
2	Gew.-% Tetraacetylenthylendiamin (Granulat 96 %ig)
16	Gew.-% Kleinbestandteile (unter anderem Enzym, optischer Aufheller, Parfüm), Na_2SO_4 und Wasser

Die Mischungen wurden bei 40 °C 8 Wochen in geschlossenen Polyethylengefäßen gelagert. Nach dieser Zeit wurde jodometrisch der Gehalt an Aktivsauerstoff bestimmt.

-10-

Tabelle 2 gibt an, wieviel Prozent des ursprünglich enthaltenen Aktivsauerstoffs nach der Lagerung noch vorhanden waren.

Tabelle 2:

Probe	Restgehalt an Aktivsauerstoff (in Prozent)
-------	---

Natriumpercarbonat (technisch), unbehandelt	10
NaBO ₃ x 4H ₂ O	60
Beispiel 1a	51
Beispiel 1b	62

Aus den Werten wird deutlich, daß das erfindungsgemäß stabilisierte Percarbonat praktisch die Beständigkeit des Perborat-Tetrahydrats erreicht.

Patentansprüche

1. Natriumpercarbonat, das durch Umhüllen mit einem bei 25 °C flüssigem Medium, das überwiegend aus einer Carbonsäure oder einem Carbonsäuregemisch besteht, wobei die Carbonsäuren wenigstens 8 C-Atome aufweisen, und anschließendes Bepudern mit einem organischen oder anorganischen Feststoff gegen Zersetzung stabilisiert ist.
2. Natriumpercarbonat nach Anspruch 1, das, bezogen auf Endprodukt, mit 2 bis 15 Gew.-% an flüssigem Medium und mit 1 bis 10 Gew.-% an Pudersubstanz stabilisiert ist.
3. Natriumpercarbonat nach einem der Ansprüche 1 oder 2, bei dem die flüssige Carbonsäure oder die wesentlichen Bestandteile des flüssigen Carbonsäuregemischs aus natürlicher Fettsäure, vorzugsweise aus Caprylsäure, bestehen.
4. Natriumpercarbonat nach einem der Ansprüche 1 oder 2 bei dem der zum Bepudern verwendete Feststoff ausgewählt ist aus der Gruppe wasserlösliche anorganische Salze, Zeolithe, wasserlösliche und wasserunlösliche Schichtsilikate, Natriumsalze von Polycarbonsäuren und deren Gemische.
5. Verfahren zur Herstellung eines stabilisierten Natriumpercarbonats nach Anspruch 1, bei dem Natriumpercarbonat in einem Mischer mit rotierenden Werkzeugen zunächst mit dem flüssigen Medium vermischt und unmittelbar danach im selben Mischer mit dem Feststoff vermengt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, bei dem von gegebenenfalls agglomeriertem Natriumpercarbonat einer mittleren Teilchengröße von 0,2 bis 0,8 mm ausgegangen wird.
7. Verfahren nach Anspruch 5, bei dem die Teilchengröße des zum Bepudern verwendeten Feststoffs zwischen 20 und 200 µm liegt.
8. Verwendung von stabilisiertem Natriumpercarbonat nach Anspruch 1 in Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionsmitteln.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP 93/ 00659

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC⁵ C01B15/10,; C11D3/39; A01N59/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC⁵ C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR,A,2 255 367 (KAO SOAP CO., LTD) 18 July 1975 see claims 1-3 see page 4, line 2 - line 4 see page 4, line 21 - line 26 see claim 5 & US,A,3 979 318 cited in the application	1-7
A	EP,A,0 407 189 (TOKAI DENKA KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 9 January 1991 see claims 1-3 see examples 9-11 see page 2, line 53 see page 2, line 43 - line 45	1,3,4
A	-----	8

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 12 July 1993 (12.07.93)	Date of mailing of the international search report 31 July 1993 (31.07.93)
Name and mailing address of the ISA/ EUROPEAN PATENT OFFICE Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.

EP 9300659
SA 72323

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

12/07/93

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
FR-A-2255367	18-07-75	JP-C-	941072	20-02-79
		JP-A-	50092895	24-07-75
		JP-B-	53015717	26-05-78
		CA-A-	1033629	27-06-78
		DE-A, B, C	2458326	03-07-75
		GB-A-	1458989	22-12-76
		US-A-	3979318	07-09-76
EP-A-0407189	09-01-91	JP-A-	3040909	21-02-91

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationalen Bezeichnungen

PCT/EP 93/00659

I. KLASSEFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationsymbolen sind alle anzugeben)⁶

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

Int.K1. 5 C01B15/10; C11D3/39; A01N59/00

II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff ⁷

Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole
Int.K1. 5	C01B

Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen⁸III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN⁹

Art. ¹⁰	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
X	FR,A,2 255 367 (KAO SOAP CO.,LTD.) 18. Juli 1975 siehe Ansprüche 1-3 siehe Seite 4, Zeile 2 - Zeile 4 siehe Seite 4, Zeile 21 - Zeile 26 siehe Anspruch 5 & US,A,3 979 318 in der Anmeldung erwähnt ---	1-7
A	EP,A,0 407 189 (TOKAI DENKA KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 9. Januar 1991 siehe Ansprüche 1-3 siehe Beispiele 9-11 siehe Seite 2, Zeile 53 siehe Seite 2, Zeile 43 - Zeile 45 -----	1,3,4
A		8

¹⁰ Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰:

- ¹¹ "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- ¹² "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- ¹³ "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- ¹⁴ "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mindliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- ¹⁵ "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- ¹⁶ "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- ¹⁷ "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- ¹⁸ "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- ¹⁹ "a" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

IV. BESCHEINIGUNG

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

12.JULI 1993

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

31.07.93

Internationale Recherchenbehörde

EUROPAISCHES PATENTAMT

Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten

BREBION J.C.

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

EP 9300659
SA 72323

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

12/07/93

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
FR-A-2255367	18-07-75	JP-C-	941072	20-02-79
		JP-A-	50092895	24-07-75
		JP-B-	53015717	26-05-78
		CA-A-	1033629	27-06-78
		DE-A, B, C	2458326	03-07-75
		GB-A-	1458989	22-12-76
		US-A-	3979318	07-09-76
EP-A-0407189	09-01-91	JP-A-	3040909	21-02-91

THIS PAGE BLANK (USPTO)